

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 059 111 A1

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
13.12.2000 Bulletin 2000/50

(51) Int Cl.7: B01D 53/14, B01D 53/52,  
C01B 17/05

(21) Numéro de dépôt: 00401450.2

(22) Date de dépôt: 24.05.2000

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE  
Etats d'extension désignés:  
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorité: 10.06.1999 FR 9907359

(71) Demandeur: INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE  
92852 Rueil-Malmaison Cedex (FR)

(72) Inventeurs:  
• Barrere-Tricca, Cécile  
75011 Paris (FR)

- Huard, Thierry  
92120 Montrouge (FR)
- Streicher, Christian  
92500 Rueil-Malmaison (FR)

(74) Mandataire: Andréeff, François  
Département Brevets,  
Institut Français du Pétrole,  
1 & 4 avenue de Bois-Préau  
92852 Rueil Malmaison (FR)

(54) Procédé et dispositif de traitement d'un gaz contenant de l'hydrogène sulfure, avec recyclage de la solution catalytique réduite

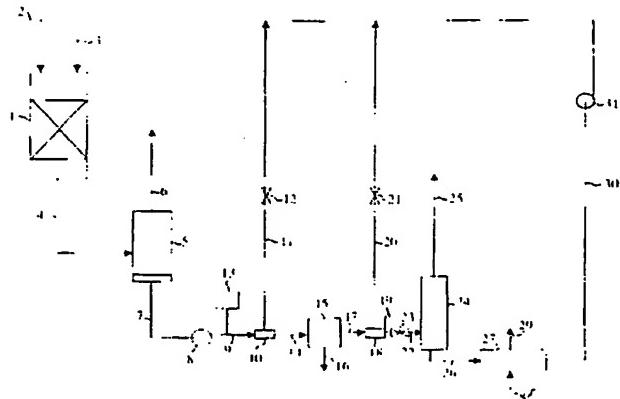
(57) Procédé amélioré de désulfuration d'une charge gazeuse contenant de l'hydrogène sulfuré comportant au moins les étapes suivantes

a) on met en contact la charge gazeuse avec une solution catalytique comportant au moins un métal polyvalent chélatisé par au moins un agent chélatisant, dans des conditions appropriées pour effectuer l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire et la réduction concomitante du métal polyvalent d'un degré d'oxydation supérieure à un de-

gré d'oxydation inférieur,  
b) on récupère d'une part un effluent gazeux sensiblement débarrassé en hydrogène sulfuré et, d'autre part ladite solution catalytique au moins réduite et contenant du soufre élémentaire,  
c) on recycle au moins une fraction F<sub>1</sub> de ladite solution catalytique au moins réduite et contenant du soufre élémentaire solide à l'étape d'absorption a) de manière à diminuer le nombre des grains de soufre de très faible taille.

Application à la désulfuration d'un gaz naturel.

FIG.1



BEST AVAILABLE COPY

**Description**

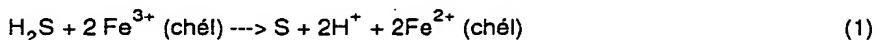
[0001] La présente invention concerne un procédé amélioré de désulfuration d'une charge gazeuse contenant de l'hydrogène sulfuré afin d'éliminer plus facilement le soufre élémentaire contenu dans une solution catalytique de désulfuration et formé par réaction chimique d'oxydo-réduction après une étape de mise en contact. Pour cela, une partie au moins de la solution catalytique issue de l'étape de mise en contact et contenant du soufre élémentaire est recyclée vers l'étape d'absorption dans des conditions choisies pour augmenter la taille moyenne des grains de soufre et notamment pour diminuer le nombre des grains de soufre de très faible taille.

[0002] Le procédé selon l'invention s'applique notamment dans un procédé de type "Redox" de désulfuration d'un gaz contenant au moins de l'hydrogène sulfuré, où la charge gazeuse est mise en contact avec une solution catalytique. La solution catalytique comprend par exemple un métal polyvalent chélatisé par au moins un agent chélatisé dans des conditions appropriées pour réaliser l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire et la réduction simultanée du métal polyvalent chélatisé d'un degré d'oxydation supérieur à un degré d'oxydation inférieur. À l'issue de l'étape d'absorption, on récupère d'une part un effluent gazeux quasiment exempt d'hydrogène sulfuré et d'autre part la solution catalytique au moins partiellement réduite et chargée en soufre élémentaire se présentant sous la forme d'un solide en suspension. Une partie au moins de la solution catalytique est recyclée par exemple vers l'étape d'absorption de manière à augmenter la taille des particules de soufre. La partie non recyclée de la solution catalytique contenant le soufre est débarrassée de la majorité du soufre présent en suspension au cours d'une étape de séparation, puis envoyée ensuite à une étape de régénération par exemple à l'air, avant d'être utilisée à l'étape d'absorption.

[0003] L'art antérieur décrit de nombreux procédés redox et des dispositifs associés permettant d'éliminer l'hydrogène sulfuré et de récupérer le soufre élémentaire formé au cours du procédé.

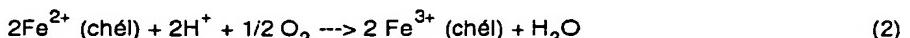
[0004] Le procédé de désulfuration comporte par exemple les deux étapes d'oxydo-réduction suivantes :

- \* dans une première étape, (étape d'absorption, réaction d'oxydo-réduction), l'hydrogène sulfuré présent dans le gaz à traiter réagit avec des ions ferriques chélatisés selon la réaction



Le soufre issu de cette réaction chimique, se présente sous la forme de grains de très faible taille. On désigne dans toute la suite de la description, ce soufre, par l'expression « soufre natif ».

- \* dans une deuxième étape (étape de régénération), les ions ferreux sont réoxydés par l'oxygène de l'air suivant la réaction :



Ces étapes sont notamment décrites dans les brevets US 5 753 189, US 4 859 436 et US 4 532 118, et dans les demandes de brevet WO 92/17401, DE 34 44252, mais aucun de ces documents ne décrit ou ne suggère le recyclage d'une partie de la solution catalytique au moins en partie réduite et contenant du soufre élémentaire dans l'absorbeur pour diminuer la quantité de soufre natif (de petite taille) dans la solution catalytique devant être purifiée et régénérée. Le brevet US-A-5 753 189 décrit en effet le recyclage d'une partie de la solution catalytique réduite débarrassée du soufre pour contrôler la concentration en soufre dans la zone d'absorption.

[0005] Les solutions catalytiques aqueuses utilisées sont en règle générale de très mauvais solvant du soufre. En conséquence, la présence de grains de soufre natif de très faible taille peut gêner le fonctionnement de ces procédés.

[0006] Les dispositifs comportent en général des équipements de séparation du soufre par des procédés mécaniques tels que la filtration, la décantation ou la centrifugation. Les grains de soufre très faibles tailles peuvent perturber cette séparation, par exemple en générant des colmatages fréquents des filtres.

[0007] Par ailleurs, lorsque le gaz à désulfurer est à haute pression, le procédé comporte en général une étape de détente préalable de la solution catalytique contenant le soufre avant de la régénérer à l'air. Cette détente provoque un dégazage de la solution qui est à l'origine de problèmes de moussage qui peut être amplifié du fait des grains de soufre de très faibles tailles.

[0008] D'autre part, lorsque l'étape de régénération de la solution catalytique au moins partiellement réduite est réalisée par mise en contact avec de l'air à pression atmosphérique, et où le soufre, est, le plus souvent, récupéré par flottation et/ou décantation, la présence de grains de soufre de très faible taille peut diminuer l'efficacité de cette ré-

cupération.

[0009] L'objet de l'invention est de proposer une approche nouvelle qui consiste à diminuer le nombre des grains de soufre de très faible taille au moins en sortie de l'étape d'absorption et pallier notamment aux inconvénients précités de l'art antérieur. Pour obtenir ce résultat, on utilise au moins une partie de la solution catalytique au moins partiellement réduite et qui contient du soufre élémentaire et on la recycle à l'étape d'absorption.

[0010] L'invention concerne un procédé amélioré de désulfuration d'une charge gazeuse contenant de l'hydrogène sulfuré comportant au moins les étapes suivantes :

- 10 a) on met en contact la charge gazeuse avec une solution catalytique comportant au moins un métal polyvalent chélaté par au moins un agent chélatant, dans des conditions appropriées pour effectuer l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire et la réduction concomitante du métal polyvalent d'un degré d'oxydation supérieure à un degré d'oxydation inférieur, (étape d'absorption),
- 15 b) on récupère d'une part un effluent gazeux sensiblement débarrassé en hydrogène sulfuré et, d'autre part ladite solution catalytique au moins réduite et contenant du soufre élémentaire.

[0011] Le procédé est caractérisé en ce que l'on recycle au moins une fraction  $F_1$  de ladite solution catalytique au moins réduite et contenant du soufre élémentaire solide à l'étape d'absorption a) de manière à diminuer le nombre des grains de soufre de très faible taille.

[0012] La fraction  $F_1$  proprement dite ne peut pas correspondre à l'intégralité de la solution catalytique réduite provenant de la zone de mise en contact. Cette fraction  $F_1$  contient du soufre dont la granulométrie peut être choisie.

[0013] Selon un mode de mise en œuvre on détermine par exemple la granulométrie des grains de soufre en suspension dans la solution catalytique au moins réduite à l'issue de l'étape a) et on ajuste la quantité de la fraction  $F_1$  recyclée de ladite solution de façon à conserver une distribution granulométrique des particules dans un intervalle donné.

[0014] On peut aussi ajuster la quantité recyclée de la solution catalytique réduite contenant le soufre en suspension en fonction de la quantité de soufre dans la charge. Généralement, plus la quantité de soufre dans la charge est élevée, plus le taux de recyclage est faible. Avantageusement, cette quantité recyclée contenant le soufre de granulométrie choisie peut représenter entre 1 et 95 % poids de la solution réduite, par exemple entre 20 et 90 %, de préférence entre 30 et 85 % poids et de manière encore plus préférée entre 50 et 80 %.

[0015] Selon une caractéristique du procédé, on sépare de la fraction  $F_2$  de la solution catalytique non recyclée le soufre élémentaire solide (étape (c)).

[0016] Selon une autre caractéristique du procédé :

- 35 c) on peut régénérer au moins en partie ladite solution catalytique réduite appauvrie en soufre et de préférence débarrassée sensiblement de tout le soufre,

- d) on recycle au moins une partie de la solution catalytique régénérée vers une étape de mise en contact de la solution régénérée avec une charge gazeuse constituée au moins d'hydrogène sulfuré.

[0017] Selon une autre caractéristique, une partie de la solution catalytique réduite, débarrassée sensiblement de tout le soufre peut être recyclée dans l'étape (a) de mise en contact.

[0018] Selon un mode de réalisation, on peut laver à l'eau le soufre produit lors de l'étape de séparation c) pour récupérer la solution catalytique qui l'imbibe et l'on traite la solution catalytique par osmose inverse pour contrôler la teneur en eau de ladite solution catalytique.

[0019] On peut laver à l'eau le soufre produit lors de l'étape de séparation c) pour récupérer la solution catalytique qui l'imbibe et traiter la solution catalytique par nanofiltration pour contrôler la teneur en eau et en ions de faible poids moléculaire de la solution catalytique.

[0020] Selon un mode de réalisation, on peut effectuer l'étape c) de séparation par filtration et on choisit l'intervalle de distribution granulométrique des grains de soufre en fonction des moyens de filtration.

[0021] On détend par exemple au moins une partie de la solution catalytique réduite et débarrassée de la majorité du soufre élémentaire et issue de l'étape c).

[0022] Selon un mode de mise en œuvre on fractionne ladite solution catalytique réduite et appauvrie en soufre élémentaire issue de l'étape c), en une fraction  $F_4$  et une fraction  $F_3$  et on recycle la fraction  $F_4$  non destinée vers l'étape d'absorption a).

[0023] On effectue par exemple une mesure de potentiel de ladite solution catalytique partiellement réduite avant l'étape de fractionnement et on détermine les fractions  $F_3$  et  $F_4$ , on contrôle la quantité desdites fractions afin de conserver le ratio des ions ferriques aux ions ferreux compris entre 0,1 et 100, et de préférence entre 0,5 et 20.

[0024] On opère par exemple l'étape de séparation c) à une pression comprise entre 0,1 et 20 MPa

[0025] L'invention concerne aussi un dispositif permettant la désulfuration d'une charge gazeuse contenant au moins de l'hydrogène sulfuré, ledit dispositif comportant au moins une enceinte de mise en contact de ladite charge gazeuse avec une solution catalytique comprenant au moins un métal polyvalent chélatisé par au moins un agent chélatisant, dans des conditions appropriées pour effectuer l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire et la réduction concomitante du métal polyvalent chélatisé d'un degré d'oxydation supérieur à un degré d'oxydation inférieur, des moyens d'évacuation du gaz épuré de la majorité du soufre et des moyens d'évacuation d'un mélange comportant la solution catalytique  $F_0$  au moins partiellement réduite et contenant des grains de soufre élémentaire.

5 [0026] Le dispositif est caractérisé en ce qu'il comporte au moins un dispositif de fractionnement de ladite solution  $F_0$  en au moins deux fractions  $F_1$  et  $F_2$ , des moyens de recyclage de ladite fraction  $F_1$  vers l'entrée de l'enceinte de mise en contact, des moyens de contrôle de la granulométrie des grains de soufre et des moyens de contrôle et/ou de régulation de la quantité de la fraction  $F_1$  recyclée.

10 [0027] Il peut comporter un dispositif de séparation du soufre élémentaire solide de ladite solution catalytique réduite, une zone de régénération de ladite solution catalytique réduite, ladite zone de régénération comportant des moyens d'introduction d'un gaz comportant de l'oxygène.

15 [0028] Il peut aussi comporter au moins un moyen de détente disposé après ledit dispositif de séparation et un ballon flash.

Le procédé et le dispositif selon l'invention sont appliqués à la désulfuration d'un gaz naturel.

[0029] Le procédé selon l'invention présente notamment les avantages suivants :

- 20 \* il favorise la captation du soufre "natif" se formant au cours de l'étape d'absorption, sur les grains présents dans la solution recyclée par agrégation ou agglomération ce qui diminue le nombre de particules de faible taille,
- \* il favorise le fonctionnement de l'unité de filtration du soufre située en aval de l'absorbeur, les particules ayant une taille plus importante. Les "gâteaux" de soufre formés sur les filtres étant plus épais, la fréquence des opérations de décolmatage est diminuée ou la surface filtrante installée est diminuée,
- 25 \* il améliore l'efficacité de la filtration. Le nombre de particules pouvant passer à travers la surface filtrante est considérablement réduit, notamment en début de filtration au moment de la formation d'une précouche sur la surface filtrante,
- \* il améliore donc l'efficacité de la régénération de la solution catalytique.

30 [0030] Le procédé selon l'invention, s'applique par exemple pour désulfurer un gaz naturel, des gaz de raffineries tels que des gaz riches en hydrogène circulant dans des unités d'hydrotraitement, des gaz de cokeries,.....

[0031] L'invention sera mieux comprise au vu des figures suivantes illustrant de manière simplifiée et non limitative plusieurs modes de réalisation du procédé et du dispositif associé, parmi lesquelles :

- 35 \* la figure 1 schématisse un exemple de réalisation du dispositif et de la méthode selon l'invention, et
- \* la figure 2 représente une variante de l'exemple décrit à la figure 1 comportant une étape supplémentaire de lavage à l'eau du soufre imbibé de la solution catalytique et de traitement de cette solution catalytique.

[0032] De manière à illustrer les étapes du procédé selon l'invention, la description donnée ci-après concerne un procédé de désulfuration de gaz contenant au moins de l'hydrogène sulfuré où l'on utilise une solution catalytique comprenant au moins un métal polyvalent chélatisé par au moins un agent chélatisant, par exemple une solution de fer chélatisé, pour réaliser l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire et la réduction concomitante du métal polyvalent chélatisé d'un degré d'oxydation supérieur à un degré d'oxydation inférieur. On récupère d'une part un effluent gazeux appauvri en hydrogène sulfuré et d'autre part la solution catalytique au moins partiellement réduite et contenant du soufre élémentaire sous la forme d'un solide en suspension.

[0033] Le soufre se présente à l'issue de l'étape d'oxydo-réduction sous la forme de particules ou grains de très faible taille.

[0034] Le dispositif pour mettre en oeuvre le procédé selon l'invention qui est décrit à la figure 1 comporte : une enceinte de mise en contact 1 du gaz à traiter avec la solution catalytique, ou absorbeur dans laquelle s'effectue la réaction d'oxydo-réduction (1). L'absorbeur est pourvu d'un conduit 2 d'introduction du gaz à traiter, d'un conduit 3 d'introduction de la solution catalytique, les deux flux circulant dans l'absorbeur 1 par exemple à co-courant et un conduit d'évacuation 4 d'un mélange formé par la solution catalytique au moins partiellement réduite et contenant des grains de soufre en suspension et un gaz épuré en majorité du soufre. L'absorbeur se trouve sensiblement à la pression du gaz à traiter, cette dernière étant généralement comprise entre 0,1 et 20 MPa.

55 [0035] Le conduit 4 est relié à un moyen tel qu'un ballon de séparation 5 gaz-liquide. Ce ballon comporte en tête un conduit 6 d'évacuation du gaz épuré du soufre et en fond un conduit 7 d'évacuation de la solution catalytique au moins partiellement réduite et comportant des grains de soufre en suspension. Ce ballon est à une pression sensiblement égale à celle de l'absorbeur. La solution est envoyée à l'aide d'une pompe 8 et d'un conduit 9 vers un dispositif 10 tel

qu'une jonction permettant de la scinder en au moins deux fractions  $F_1$  et  $F_2$ .

[0036] La fraction  $F_1$  au moins partiellement réduite et contenant du soufre élémentaire est envoyée par un conduit 11 vers l'absorbeur et utilisée pour diminuer, le nombre de particules de très faible taille. Le conduit 11 est équipé d'un ensemble de moyens 12 de contrôle et régulation du débit de la fraction  $F_1$ , tel qu'une vanne et/ou un débitmètre ou tout autre dispositif approprié. Des moyens 13 permettant de connaître la distribution granulométrique du soufre en suspension dans la solution catalytique au moins partiellement réduite sont par exemple disposés en amont de la jonction 10. Les moyens 13 peuvent comporter un ou plusieurs granulomètres utilisant des ultrasons ou une technique laser

[0037] La fraction  $F_1$  peut être mélangée à la fraction  $F_4$  de la solution catalytique épurée en soufre et à la fraction  $F_3$  de la solution catalytique filtrée et régénérée mentionnée ci-après.

[0038] La fraction  $F_2$  est envoyée vers les autres étapes du procédé décrit à la figure 1. Cette fraction  $F_2$  est par exemple envoyée par un conduit 14 à un dispositif de séparation 15 du soufre élémentaire, par exemple un filtre adapté à réaliser une séparation à une pression voisine de celle régnant dans l'absorbeur.

[0039] Le soufre élémentaire est évacué par un conduit 16.

[0040] La solution catalytique au moins réduite et épurée en majorité au moins du soufre est envoyée par un conduit 17 vers un dispositif 18 dans lequel elle est par exemple scindée en deux fractions  $F_3$  et  $F_4$ . Le dispositif 18 peut être équipé d'un moyen 19 de mesure du potentiel de la solution catalytique au moins partiellement réduite et épurée en majorité de soufre de manière à contrôler et réguler les proportions des fractions  $F_3$  et  $F_4$ , par exemple en agissant sur le dispositif 21.

[0041] Le moyen de mesure du potentiel permet notamment de contrôler la valeur du ratio des ions ferriques aux ions ferreux et de conserver ce ratio de 0,1 à 100 et de préférence entre 0,5 et 20.

[0042] La fraction  $F_4$  est recyclée par un conduit 20 équipé d'un dispositif 21 de contrôle et régulation de débit, tel qu'une vanne de régulation et un débitmètre en entrée d'absorbeur.

[0043] La fraction  $F_3$  est envoyée par un conduit 22 à un moyen de détente 23 tel qu'une vanne. La détente produit un dégazage des gaz dissous dans la solution à haute pression. Le mélange de la solution catalytique au moins partiellement réduite et au moins détendue est introduit dans un ballon de flash 24. En tête du ballon de flash on récupère par un conduit 25 les gaz produits lors de la détente. Selon le type de gaz traité, les gaz peuvent être des hydrocarbures légers, du CO<sub>2</sub>, de l'hydrogène, ou encore des composés organiques soufrés. En fond de ballon on récupère par un conduit 26 la solution catalytique partiellement réduite et dégazée.

[0044] Cette dernière est envoyée par ce conduit 26 à une zone de régénération 27.

[0045] La zone de régénération est pourvue par exemple d'un conduit 28 d'introduction d'un agent oxydant tel que de l'air, d'un conduit 29 d'évacuation de l'air en excès qui n'a pas réagi et d'un conduit 30 permettant d'évacuer la solution catalytique régénérée. Cette dernière est reprise par exemple par une pompe 31 et recyclée par le conduit 3 vers l'enceinte de mise en contact 1.

[0046] Avantageusement, la séparation du soufre réalisée à haute pression selon le procédé de l'invention, permet d'éviter les problèmes de mousse formée lors de la récupération du soufre selon les schémas de l'art antérieur à basse pression et les problèmes de colmatage des dispositifs utilisés pour la mise en œuvre du procédé.

[0047] L'étape de séparation est par exemple réalisée en utilisant un filtre haute pression tel que celui décrit dans le brevet US 5,435,911.

[0048] Le dispositif adapté à la séparation du soufre comporte par exemple des cartouches de filtration sur lesquelles les particules de soufre élémentaire se déposent. Il peut comporter par exemple plusieurs registres de filtration qui vont fonctionner en alternance. Le soufre déposé est ensuite récupéré par décolmatage des cartouches à l'aide d'un contre-courant liquide (débatissage humide) ou gazeux (débatissage à sec). Pendant l'opération de débatissage, le registre concerné ne joue pas son rôle de filtre et la solution continue d'être filtrée sur les autres registres. Le soufre est récupéré sous une forme d'un gâteau ou sous la forme d'une solution concentrée.

[0049] Le dispositif de filtration est choisi pour fonctionner à une valeur de pression comprise entre 0,1 et 20 MPa.

[0050] L'idée de l'invention consiste notamment à diminuer le nombre de particules de très faible taille par exemple en sortie d'absorbeur. Pour cela, on favorise la probabilité de rencontre entre les grains de soufre en recyclant la fraction  $F_1$  préalable à l'étape d'absorption (1).

[0051] Par exemple, on opère selon les étapes suivantes :

- on détermine ou on mesure la taille des grains de soufre en sortie de l'absorbeur,
- on fait varier le débit de la fraction  $F_1$  recyclée afin de conserver une distribution granulométrique choisie, par exemple, en fonction de la quantité de H<sub>2</sub>S présente dans la charge, du filtre utilisé et/ou de la manière d'opérer l'étape de régénération

[0052] La figure 2 schématisse une variante de mise en œuvre du procédé décrit à la figure 1, dans laquelle le soufre produit après séparation est lavé à l'eau, puis la solution catalytique diluée est traitée par osmose inverse ou nanofiltration.

tration.

[0052] Après l'étape de séparation, le soufre produit est encore imbibé d'une quantité importante de solution catalytique partiellement réduite (de l'ordre de 20 à 50 %).

[0053] Dans le cas où le gaz à traiter est concentré en hydrogène sulfuré, la quantité de soufre produit peut être grande et donc les pertes en solution catalytique importantes. De plus, la solution catalytique contient des ions de faible poids moléculaire, provenant de réactions secondaires.

[0054] Afin de limiter les pertes de solution catalytique avec le soufre produit, ce dernier est envoyé, par une ligne à une étape de lavage constituée par exemple d'un équipement 41 de lavage à l'eau du soufre et de séparation du soufre lavé et de la solution catalytique diluée obtenue après lavage, d'une arrivée d'eau 42, d'un conduit d'évacuation 43 du soufre débarrassé au moins en partie de la solution catalytique qui l'imbibait et d'un conduit d'évacuation 44 de la solution catalytique diluée. Ladite solution catalytique diluée est envoyée par le conduit 44 vers le conduit 30. Cette solution diluée est envoyée avec la solution régénérée vers la pompe haute pression 31 qui les recomprime à une pression sensiblement identique à celle de l'absorbeur. Au moins une partie de cette solution catalytique recomprimée est envoyée par exemple à un dispositif de traitement 47 par un conduit 45 équipé d'une vanne 46 permettant de contrôler la fraction de la solution à traiter. Le traitement est réalisé par osmose inverse ou nanofiltration. Le dispositif de traitement 47 comporte par exemple une membrane 48 choisie pour ne laisser passer que des molécules d'eau (osmose inverse) ou des molécules d'eau et des ions de faible poids moléculaire provenant des réactions secondaires (nanofiltration). En revanche, la membrane 48 ne laisse pas passer le catalyseur (métal polyvalent chélaté par au moins un agent chélatant). Une partie de l'eau et éventuellement une partie des ions provenant des réactions secondaires sont évacués par un conduit 49 et la solution catalytique reconcentrée et éventuellement débarrassée en partie desdits ions est renvoyée par un conduit 50 à l'étape d'absorption.

[0055] Un by-pass partiel éventuel 51 équipé d'une vanne 52 permet d'envoyer une fraction de la solution catalytique filtrée et au moins partiellement réduite vers la zone de traitement par osmose inverse ou nanofiltration.

[0056] La force motrice d'une séparation par osmose inverse ou nanofiltration étant la pression, une pompe est généralement placée avant la membrane pour comprimer la solution à traiter. Avantageusement, selon le procédé de l'invention, la solution catalytique étant sous pression, il est inutile de rajouter une pompe, ce qui conduit à un gain en investissement et en énergie.

[0057] Un autre avantage de ce dispositif est que la présence d'une étape d'osmose inverse ou de nanofiltration permet d'éliminer l'eau en excès susceptible de s'accumuler dans l'unité et ainsi de contrôler la teneur en catalyseur de la solution catalytique. Les apparitions d'eau, autres que celles provenant du lavage du soufre, comme la formation d'eau par réaction chimique dans l'absorbeur ou l'eau de condensation, peuvent ainsi être évacuées par osmose inverse ou nanofiltration.

[0058] Le dispositif de lavage du soufre et de séparation par osmose inverse ou nanofiltration peut également s'appliquer dans d'autres procédés ou en utilisant d'autres équipements.

[0059] Sans sortir du cadre de l'invention le procédé selon l'invention peut aussi s'appliquer dans d'autres procédés ou en utilisant d'autres équipements.

#### Exemple 1 : procédé selon un schéma sans recyclage

[0060] Un gaz contenant du méthane, 1 % volume de CO<sub>2</sub> et 16 ppm volume d'H<sub>2</sub>S est introduit dans l'absorbeur 1 par le conduit 2 avec un débit de l'ordre de 1000 Nm<sup>3</sup>/h.

[0061] Il est mis en contact avec une solution catalytique aqueuse contenant du fer à une concentration de 0,25 mole/l et du NTA à la concentration de 0,5 mole/l, le débit de la solution étant de 800 l/h.

[0062] La pression à l'intérieur de l'enceinte ou absorbeur est de 8 MPa, la température du gaz et de la solution catalytique est égale à 20 °C.

[0063] On récupère un gaz épuré contenant moins de 1 ppm de H<sub>2</sub>S, et une solution catalytique partiellement réduite et contenant du soufre élémentaire à une concentration d'environ 28m g/l.

[0064] La solution catalytique est débarrassée du soufre en passant sur un filtre ayant une surface filtrante égale à 0,06 m<sup>2</sup>. Le filtre est décolmaté par passage à contre-courant de la solution catalytique filtrée, lorsque la perte de charge au niveau du filtre atteint 0,2 MPa, soit en moyenne toutes les 4 heures. La solution catalytique filtrée est ensuite séparée en une fraction F<sub>4</sub> avec un débit égal à 720 l/h, directement recyclée vers l'absorbeur 1 et en une fraction F<sub>3</sub> avec un débit égal à 80 l/h envoyée après détente vers le ballon de flash 24 puis à l'étape de régénération à l'air 27. La fraction régénérée est ensuite recyclée vers l'absorbeur via la pompe 31. L'air est envoyé sous un débit égal à 1.1 Nm<sup>3</sup>/h à l'étape de régénération.

[0065] La quantité de soufre élémentaire produit est égale à 22.8 gS/h.

[0066] Dans ces conditions, on a en sortie d'absorbeur un rapport Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> sensiblement égal à 12. Le soufre en suspension dans cette solution F<sub>0</sub> se présente sous la forme de grains dont la taille moyenne est de 10 µm. Les grains sont constitués d'amas de cristallites d'une taille de l'ordre de 0,1 µm.

Exemple 2 : mise en oeuvre du procédé selon l'invention avec recyclage d'une fraction de la solution catalytique pour diminuer le nombre de grains de soufre de très faible taille.

[0067] Un gaz contenant du méthane, 1 % volume de CO<sub>2</sub> et 16 ppm volume d'H<sub>2</sub>S est introduit dans l'absorbeur par le conduit 2 avec un débit de l'ordre de 1000 Nm<sup>3</sup>/h.

[0068] Il est mis en contact avec une solution catalytique aqueuse, contenant 86 mg/l de soufre solide en suspension, du fer à une concentration de 0,25 mole/l et du NTA à la concentration de 0,5 mole/l, le débit de la solution étant de 800 l/h.

[0069] La pression à l'intérieur de l'absorbeur est de 8MPa, la température du gaz et de la solution catalytique est égale à 20 °C.

[0070] On récupère un gaz épuré contenant moins de 1 ppm de H<sub>2</sub>S, et une solution catalytique F<sub>0</sub> partiellement réduite et contenant du soufre élémentaire à une concentration de 114 mg/l.

[0071] Cette solution catalytique est séparée en une fraction F<sub>1</sub> directement recyclée à l'absorbeur 1 sous un débit de 600 l/h, et une fraction F<sub>2</sub> envoyée vers un filtre sous un débit de 200 l/h.

[0072] Le filtre a une surface filtrante de 0.03 m<sup>2</sup>. Le filtre est décolmaté, par passage à contre-courant de solution catalytique filtrée, lorsque la perte de charge au niveau du filtre atteint 0.2 MPa, soit en moyenne toutes les 4 h. La solution catalytique filtrée est alors séparée en une fraction majoritaire F<sub>4</sub>, d'un débit égal à 120 l/h, directement recyclée vers l'absorbeur 1 et une fraction minoritaire F<sub>3</sub>, d'un débit égal à 80 l/h, envoyée après détente vers le ballon de flash 24 puis l'étape de régénération à l'air 27, avant recyclage vers l'absorbeur 1, via la pompe 31. Le débit d'air envoyé d'un l'étape de régénération de la solution catalytique est égal à 1.1 Nm<sup>3</sup>/h.

[0073] La quantité totale de soufre produit est égale à 22.8 g S/h.

[0074] Dans ces conditions on a en sortie d'absorbeur dans la solution catalytique F<sub>0</sub> un rapport Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> sensiblement égal à 12. Le soufre en suspension dans cette solution se trouve sous la forme de grains dont la taille moyenne est de 16 µm, constitués d'amas de cristallites d'une taille de l'ordre de 0.1 µm.

[0075] On voit donc sur cet exemple que le recyclage direct avant filtration d'une fraction de la solution catalytique chargée en soufre permet, pour un même débit de gaz traité, un même débit total de solution alimentant l'absorbeur, une même fréquence de décolmatage du filtre et une même quantité de soufre produite, d'augmenter significativement la taille des grains de soufre et surtout de réduire d'un facteur 2 la surface filtrante installée et donc le coût du filtre d'une manière substantielle.

[0076] La mise en oeuvre du procédé selon l'invention n'est pas limité aux exemples de réalisation donnés aux figures 1 et 2.

[0077] Sans sortir du cadre de l'invention, le procédé selon l'invention s'applique pour des gaz à haute pression ou encore basse pression, le schéma de procédé et les moyens de filtration étant adaptés en conséquence.

[0078] L'enceinte 1 de mise en contact ou absorbeur comporte par exemple au moins un réacteur/contacteur choisi parmi la liste suivante : réacteur à garnissage structuré ou en vrac, mélangeur statique, impacteur à jets turbulents, hydro-éjecteurs, atomiseur, contact à fils, ou colonne à bulles.

[0079] Dans le cas où le contact entre le gaz et le liquide se fait à co-courant, le gaz épuré et la solution partiellement réduite sont séparés dans un ballon séparateur, avant ou après l'étape de séparation du soufre élémentaire.

[0080] A l'intérieur de l'enceinte de mise en contact, le gaz à traiter peut circuler à contre-courant ou à co-courant de la solution catalytique.

[0081] Le recyclage de la solution réduite contenant le soufre de granulométrie choisie peut être réalisé au même endroit dans la zone de mise en contact ou dans des endroits différents.

[0082] La solution catalytique utilisée peut être :

[0083] → une solution aqueuse, par exemple une solution de métal polyvalent chélaté, telle qu'une solution aqueuse de fer chélaté produite par exemple à partir de fer ferreux ou ferrique tel que les sulfates, les nitrates, le thiosulfate, le chlorure, l'acétate, l'oxalate, les phosphates, les sels solubles de fer et d'ammonium ou de potassium, tels que le sulfate de fer ferreux et d'ammonium, l'oxalate ferrique d'ammonium, l'oxalate ferrique de potassium.

[0084] On utilise par exemple des agents chélatants seuls ou en mélange, tels que des composés organiques connus pour leurs propriétés complexantes, par exemple l'acétylacétone, l'acide citrique, l'acide salicylique, l'acide sulfoacyclique, le tiron (acide catéchodisulfonique), le dimercapto-2-3 propanol et les aminoacides tels que l'EDTA (acide éthylenediamine tétraacétique), l'HEDTA (acide hydroxy2éthylenediamine triaacétique), le NTA (acide nitrotriacétique), le DCTA (acido diamino-1-2 cyclohexanc tétraacétiquo), le DPTA (acido dióthiòncetriamino pentaacétiquo), l'IDA (acide imonodiacétiquo).

[0085] → une solution organique.

[0086] On utilise par exemple une solution organique constituée (i) d'un solvant sélectionné parmi les produits suivants : N-methyl pyrrolidine, N-formylmorpholine, morpholine, dimethyl sulfoxide, sulfolane, dimethyl formami-

de, propylene carbonate, 1,4-dioxane, 4-hydroxy-4-methyl-2-pentanone, propylene glycol methyl ether, 2-butoxyethanol, 4-methyl-2-pentanone, 2,4 pentanedione, seuls ou en mélanges, et (ii) d'un métal polyvalent chélaté de formule  $ML_3$  où L est de la forme  $R_1COCH_2COR_2$  avec  $R_1$  et  $R_2$  sélectionnés parmi les groupes  $CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_6H_5$ ,  $CF_3$ ,  $C_4H_3S$ , et M est un métal polyvalent qui existe dans au moins deux états d'oxydation.

5 [0083] Lorsque l'on utilise une solution organique, les grains de soufre n'apparaissent dans la solution qu'après saturation de ladite solution par le soufre dissous.

10 [0084] Sans sortir du cadre de l'invention, l'étape de régénération est par exemple réalisée en mettant en contact la solution catalytique en circulation avec un gaz contenant de l'oxygène, dans des conditions adaptées pour obtenir une dispersion du gaz en très fines bulles dans la solution catalytique, en augmentant la vitesse de circulation de ladite solution. Pour cela on peut utiliser un hydro-éjecteur.

15 [0085] L'étape de régénération de la solution catalytique avec un agent oxydant peut aussi être réalisée en utilisant un contacteur gaz-liquide choisi dans la liste mentionnée pour l'enceinte d'absorption.

## Revendications

1. Procédé amélioré de désulfuration d'une charge gazeuse contenant de l'hydrogène sulfuré comportant au moins les étapes suivantes :

- 20 a) on met en contact la charge gazeuse avec une solution catalytique comportant au moins un métal polyvalent chélaté par au moins un agent chélatant, dans des conditions appropriées pour effectuer l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire et la réduction concomitante du métal polyvalent d'un degré d'oxydation supérieur à un degré d'oxydation inférieur, (étape d'absorption),  
 25 b) on récupère d'une part un effluent gazeux sensiblement débarrassé en hydrogène sulfuré et, d'autre part ladite solution catalytique au moins réduite et contenant du soufre élémentaire,

30 caractérisé en ce que l'on recycle au moins une fraction  $F_1$  de ladite solution catalytique au moins réduite et contenant du soufre élémentaire solide à l'étape d'absorption a) de manière à diminuer le nombre des grains de soufre de très faible taille.

35 2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'on détermine la granulométrie des grains de soufre en suspension dans la solution catalytique au moins réduite à l'issue de l'étape a) et on ajuste la quantité de la fraction  $F_1$  recyclée de ladite solution de façon à conserver une distribution granulométrique des particules dans un intervalle donné.

40 3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisé en ce que, dans une étape (c), on sépare le soufre élémentaire solide de la fraction  $F_2$  de la solution catalytique non recyclée.

45 4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel :

- a) on régénère, au moins en partie, ladite solution catalytique réduite appauvrie en soufre, et  
 b) on recycle au moins une partie de la solution catalytique régénérée vers une étape de mise en contact de la solution régénérée avec une charge gazeuse constituée au moins d'hydrogène sulfuré.

50 5. Procédé selon l'une des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que l'on lave à l'eau le soufre produit lors de l'étape de séparation c) pour récupérer la solution catalytique qui l'imbibe et l'on traite la solution catalytique par osmose inverse pour contrôler la teneur en eau de ladite solution catalytique.

55 6. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'on lave à l'eau le soufre produit lors de l'étape de séparation (c) pour récupérer la solution catalytique qui l'imbibe et l'on traite la solution catalytique par nanofiltration pour contrôler la teneur en eau et en ions de faible poids moléculaire de la solution catalytique.

7. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'on effectue l'étape c) de séparation par filtration et on choisit l'intervalle de distribution granulométrique des grains de soufre en fonction des moyens de filtration.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 et 3 caractérisé en ce que l'on détend au moins une partie de la solution catalytique réduite et débarrassée de la majorité du soufre élémentaire et issue de l'étape c).

9. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'on fractionne ladite solution catalytique réduite et appauvrie en soufre élémentaire issue de l'étape c), en une fraction  $F_4$  et une fraction  $F_3$  et on recycle la fraction  $F_4$  non détendue vers l'étape d'absorption a).
- 5 10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que l'on effectue une mesure de potentiel de ladite solution catalytique partiellement réduite avant l'étape de fractionnement et on détermine les fractions  $F_3$  et  $F_4$ , on contrôle la quantité desdites fractions afin de conserver le ratio des ions ferriques aux ions ferreux compris entre 0.1 et 100, et de préférence entre 0.5 et 20.
- 10 11. Dispositif permettant la désulfuration d'une charge gazeuse contenant au moins de l'hydrogène sulfuré, ledit dispositif comportant au moins une enceinte de mise en contact (1) de ladite charge gazeuse avec une solution catalytique comprenant au moins un métal polyvalent chélaté par au moins un agent chélatant, dans des conditions appropriées pour effectuer l'oxydation de l'hydrogène sulfuré en soufre élémentaire et la réduction concomitante du métal polyvalent chélaté d'un degré d'oxydation supérieur à un degré d'oxydation inférieur, des moyens d'évacuation du gaz épuré de la majorité du soufre et des moyens d'évacuation d'un mélange comportant la solution catalytique  $F_0$  au moins partiellement réduite et contenant des grains de soufre élémentaire, caractérisé en ce qu'il comporte au moins un dispositif (10) de fractionnement de ladite solution  $F_0$  en au moins deux fractions  $F_1$  et  $F_2$ , des moyens de recyclage (11) de ladite fraction  $F_1$  vers l'entrée de l'enceinte de mise en contact, des moyens de contrôle (19) de la granulométrie des grains de soufre et des moyens de contrôle et/ou de régulation (12) de la quantité de la fraction  $F_1$  recyclée.
- 15 20 12. Dispositif selon la revendication 11 caractérisé en ce qu'il comporte un dispositif de séparation (15) du soufre élémentaire solide de ladite solution catalytique réduite, une zone de régénération (27) de ladite solution catalytique réduite, ladite zone de régénération (27) comportant des moyens (28) d'introduction d'un gaz comportant de l'oxygène.
- 25 13. Dispositif selon l'une des revendications 11 à 12 caractérisé en ce qu'il comporte au moins un moyen de détente (23) disposé après ledit dispositif de séparation (15) et un ballon flash (24).
- 30 14. Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 10 ou du dispositif selon l'une des revendications 11 à 13 à la désulfuration d'un gaz naturel

35

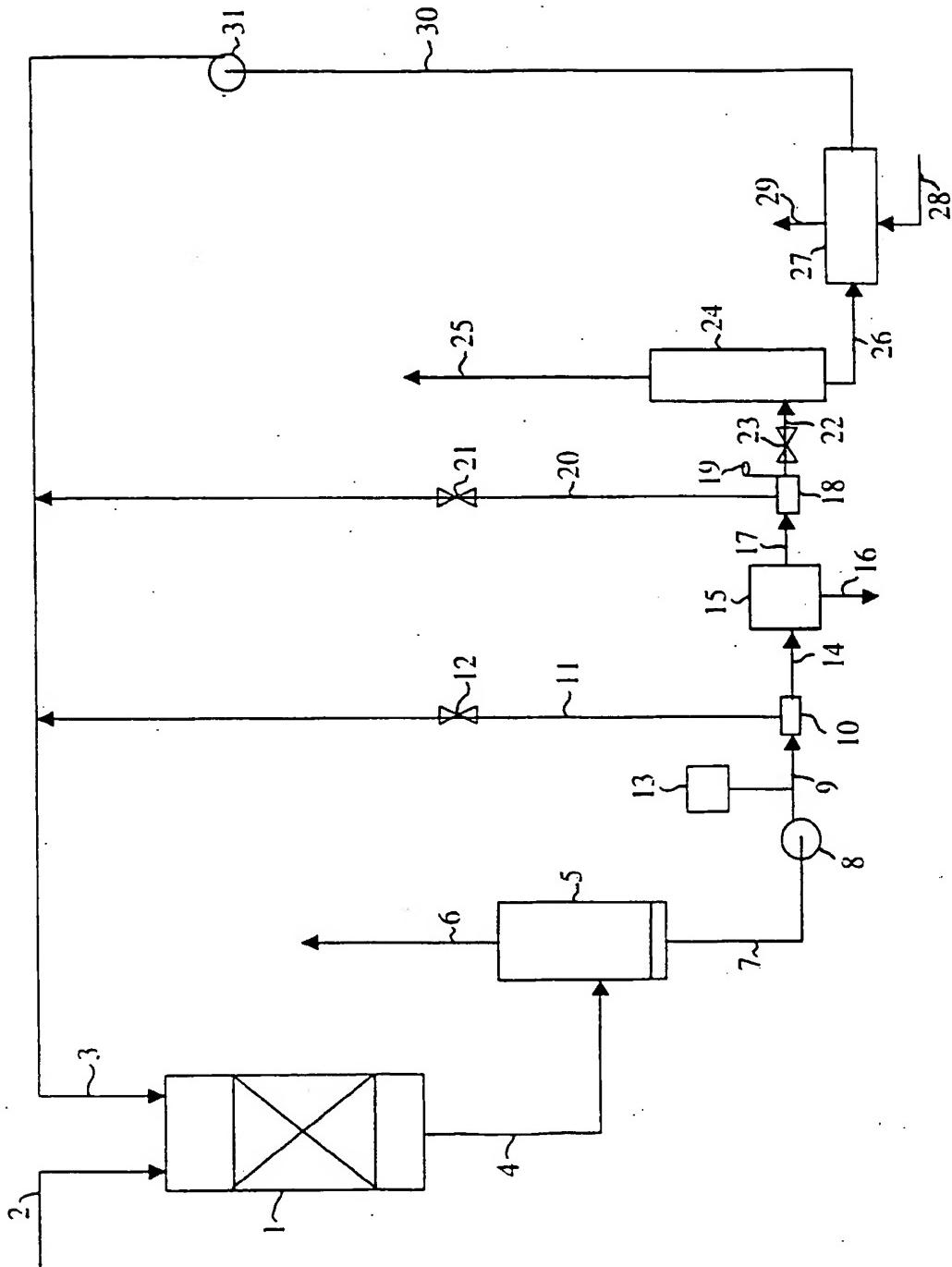
40

45

50

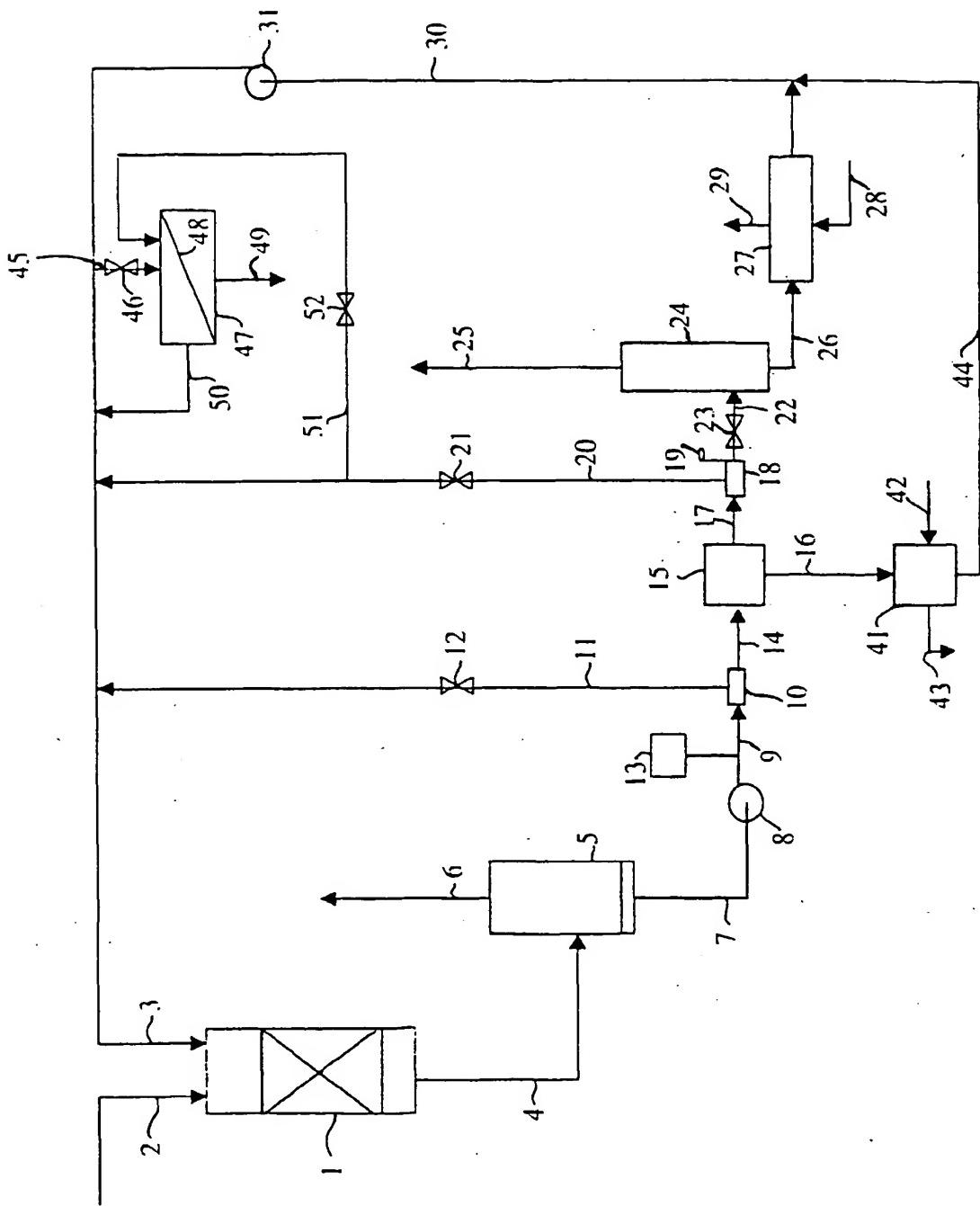
55

FIG.1



BEST AVAILABLE COPY

FIG.2



BEST AVAILABLE COPY



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 00 40 1450

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
D,X	US 5 753 189 A (REHMAT AMIRALI G) 19 mai 1998 (1998-05-19)	1,3,4,6, 11,12,14	B01D53/14
Y	* revendication 1: figure 1 *	5,6	B01D53/52 C01B17/05
D,A	WO 92 17401 A (DOW CHEMICAL CO) 15 octobre 1992 (1992-10-15)	1,11,12	
Y	* page 4, ligne 26 - page 5, ligne 21 *	6	
D,A	DE 34 44 252 A (CHEM ENG CO LTD) 20 juin 1985 (1985-06-20)	1	
Y	* revendication 5 *	5	
D,A	US 4 859 436 A (OLSON DONALD C ET AL) 22 août 1989 (1989-08-22)	1,9,11, 12,14	
	* revendications 1-3,9: figure 1 *	---	
D,A	US 4 532 118 A (TAJIRI TADAOKI ET AL) 30 juillet 1985 (1985-07-30)	1,9,11, 12	
	* revendication 1 *	----	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7)
			B01D C01B
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p>			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	11 août 2000	Faria, C	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : amène par technologie O : divulgé ou non écrit P : document négatif		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 00 40 1450

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

11-08-2000

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)			Date de publication
US 5753189 A	19-05-1998	AUCUN			
WO 9217401 A	15-10-1992	AT	178287 T	15-04-1999	
		AU	659641 B	25-05-1995	
		AU	1741892 A	02-11-1992	
		BR	9205847 A	02-08-1994	
		CA	2106198 A	29-09-1992	
		DE	69228808 D	06-05-1999	
		DE	69228808 T	21-10-1999	
		EP	0582632 A	16-02-1994	
		NO	933448 A	27-09-1993	
DE 3444252 A	20-06-1985	AUCUN			
US 4859436 A	22-08-1989	US	5149459 A	22-09-1992	
		AU	581534 B	23-02-1989	
		AU	6169786 A	26-02-1987	
		BR	8603981 A	07-04-1987	
		CA	1293358 A	24-12-1991	
		CN	1005534 B	25-10-1989	
		DE	3674870 D	15-11-1990	
		EP	0215505 A	25-03-1987	
		IN	168471 A	13-04-1991	
		JP	1993280 C	22-11-1995	
		JP	7012411 B	15-02-1995	
		JP	62049934 A	04-03-1987	
		KR	9405061 B	10-06-1994	
US 4532118 A	30-07-1985	AUCUN			

F01 FORM 1/4/80

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No 12/82